

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63159090 A**

(43) Date of publication of application: **01.07.88**

(51) Int. Cl

**B41M 5/26  
G11B 7/26**

(21) Application number: **61307374**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22) Date of filing: **23.12.86**

(72) Inventor: **YABE MASAO  
INAGAKI YOSHIO**

**(54) PRODUCTION OF INFORMATION RECORDING MEDIUM**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To eliminate the loss of grooves on the surface of a substrate or lowering in reflectance of a recording layer, by dissolving a coloring matter in a solvent containing a fluorine-containing compound to prepare a coating liquid, applying the coating liquid to the substrate and drying the applied liquid to provide the recording layer, thereby obtaining an information recording medium.

**CONSTITUTION:** A coloring matter is dissolved in a solvent containing a fluorine-containing compound to prepare a coating liquid, and the coating liquid is applied to a substrate, followed by drying to provide a recording layer capable of writing and/or reading of information by laser, thereby producing an information recording medium. The fluorine-containing compound may be a fluorine-substd.

alcohol, a fluorine-substd. ketone, a fluorine-substd. ester, a fluorine-substd. amide, a fluorine-substd. benzene, a fluorine-substd. alkane or the like. The coloring matter may be a cyanine coloring matter, a phthalocyanine coloring matter, a pyrylium or thiopyrylium coloring matter, a coloring matter or the like.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-96333

(24)(44)公告日 平成7年(1995)10月18日

(51)Int.C1. <sup>6</sup> B 4 1 M 5/26 G 1 1 B 7/24	識別記号 5 1 6	序内整理番号 7215-5 D 9121-2 H	F I B 4 1 M 5/26	技術表示箇所 Y
----------------------------------------------------------	---------------	--------------------------------	---------------------	-------------

発明の数 1 (全15頁)

(21)出願番号 特願昭61-307374  
(22)出願日 昭和61年(1986)12月23日  
(65)公開番号 特開昭63-159090  
(43)公開日 昭和63年(1988)7月1日

(71)出願人 99999999  
富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72)発明者 矢部 雅夫  
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フィルム株式会社内  
(72)発明者 稲垣 由夫  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内  
(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

審査官 藤井 黙

補正有り

フローティング  
塗装

(54)【発明の名称】情報記録媒体の製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、レーザーによる情報の書き込みおよび／または読み取りが可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体を製造する方法において、弗素含有化合物を含む溶剤に色素を溶解して塗布液を調製した後、該塗布液を基板上に塗布乾燥することにより記録層を形成することを特徴とする情報記録媒体の製造法。

【請求項2】上記弗素含有化合物が、弗素化アルコール、弗素置換ケトン、弗素置換エステル、弗素置換アミド、弗素置換ベンゼン、弗素化アルカンおよび弗素化エーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体の製造法。

【請求項3】上記弗素化アルコールが、一般式(I)：  
 $A - CH_2OH$  (I)

2

【ただし、AはCF<sub>3</sub>またはH(CF<sub>2</sub>·CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>であり、nは1乃至3の整数である】

で表わされる化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の情報記録媒体の製造法。

【請求項4】上記溶剤が弗素含有化合物のみからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体の製造法。

【請求項5】上記色素が、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ビリリウム、チオビリリウム系色素、スクワリリウム系色素、アズレニウム系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノン系色素、アミニウム、ジインモニウム系色素および金属錯塩系色素からなる群より選ばれる少なくとも一種の色素であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体の製造法。

【請求項6】上記色素が、シアニン系色素もしくはシアニン系色素と他の色素との混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の情報記録媒体の製造法。

【請求項7】上記基板がプラスチック物質からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体の製造法。

【請求項8】上記基板が、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステルおよびポリ塩化ビニルからなる群より選ばれる一種の高分子化合物からなることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の情報記録媒体の製造法。

【請求項9】上記基板がポリカーボネートからなることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の情報記録媒体の製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【発明の分野】

本発明は、高エネルギー密度のレーザービームを用いて情報の書き込みおよび／または読み取りができる情報記録媒体の製造法に関するものである。

##### 【発明の技術的背景】

近年において、レーザー光等の高エネルギー密度のビームを用いる情報記録媒体が開発され、実用化されている。この情報記録媒体は、たとえばビデオ・ディスク、オーディオ・ディスクなどの光ディスク、更には大容量静止画像ファイル、大容量コンピュータ用ディスク・メモリー、あるいは光カード、マイクロ画像記録媒体、超マイクロ画像記録媒体、マイクロファクシミリ、写真植字用原版などに応用されている。

情報記録媒体は基本的に、プラスチック、ガラス等からなる透明基板と、この上に設けられた記録層とから構成される。記録層の材料としては、Bi、Sn、In、Te等の金属または半金属；およびシアニン系、金属錯体系、キノン系等の色素が知られている。

情報記録媒体への情報の書き込みは、たとえばレーザービームをこの記録媒体に照射することにより行なわれ、記録層の照射部分がその光を吸収して局所的に温度上昇する結果、物理的あるいは化学的な変化を生じてその光学的特性を変えることにより情報が記録される。記録媒体からの情報の読み取りもまた、レーザービームを記録媒体に照射することにより行なわれ、記録層の光学的特性の変化に応じた反射光または透過光を検出することにより情報が再生される。

また、最近では記録層を保護するためのディスク構造として、二枚の円盤状基板のうちの少なくとも一枚の基板上に記録層を設け、この二枚の基板を記録層が内側に位置し、かつ空間を形成するようにリンク状内側スペーサとリング状外側スペーサとを介して接合してなるエアーサンドイッチ構造が提案されている。このような構造を有する情報記録媒体では、記録層は直接外気に接するこ

とがなく、情報の記録、再生は基板を透過するレーザー光で行なわれるために、一般に記録層が物理的または化学的な損傷を受けたり、あるいはその表面に塵埃が付着して情報の記録、再生の障害となることがない。

記録材料として色素を用いた情報記録媒体は、高感度であるなど記録媒体自体の特性において優れていることのほかに、記録層を塗布法により基板上に簡単に形成することができるという製造上の大きな利点を有している。シアニン系色素など大多数の色素は一般に溶解性が低く、塗布液を調製する際には通常色素に対して溶解度の高い溶剤としてジクロロメタン、ジクロロエタンなどの塩素化炭化水素が使用されている。

しかしながら、これらの塩素化炭化水素系溶剤に対してプラスチック基板は耐溶剤性が悪く、塗布液を塗布した場合に基板表面が溶解して、基板表面に設けられているトラッキング用グループなどの凹凸が消失したり、基板材料の記録層への混入により記録層の反射率が低下するなどの問題がある。このような問題を解決するために、たとえば特開昭59-217241号公報には、予めプラスチック基板にハロゲン（塩素）化炭化水素溶剤に対する不溶化処理を施すことが記載されている。

##### 【発明の要旨】

本発明は、新規な溶剤を用いて情報記録媒体を製造する方法を提供することをその目的とするものである。また本発明は、情報記録媒体を製造するに際して基板を溶解することなく、塗布法により基板上に記録層を形成する方法を提供することもその目的とするものである。さらに本発明は、情報記録媒体を簡易に製造する方法を提供することもその目的とするものである。

30 上記の目的は、基板上に、レーザーによる情報の書き込みおよび／または読み取りが可能な記録層が設けられる情報記録媒体を製造する方法において、弗素含有化合物を含む溶剤に色素を溶解して塗布液を調製した後、該塗布液を基板上に塗布乾燥することにより記録層を形成することを特徴とする本発明の情報記録媒体の製造法により達成することができる。

すなわち、本発明は、色素を記録材料とする記録層形成のための塗布液調製用の溶剤として弗素含有化合物を用いることにより、塗布液の調製を容易にし、かつ塗布液により基板が溶解するのを防止するものである。

40 本発明において、溶剤として用いられる弗素含有化合物はシアニン系色素などの色素に対する溶解度が高いため、記録層形成のための塗布液を容易に調製することができる。また、この化合物はポリカーボネートなどのプラスチック物質からなる基板に対して不溶性であるため、塗布過程で基板が溶解することができない。

従って、本発明によれば、従来より問題となっていた基板表面のグループの消失および記録層の反射率の低下などが生じることがなく、高性能の情報記録媒体を製造することができる。また、予め基板に溶剤に対する不溶化

処理などを行なう必要もないから、記録媒体の製造工程が煩雑となったり、製造コストが高くなることもない。

[発明の構成]

情報記録媒体は、たとえば以下に述べるような本発明の方法により製造することができる。

本発明において使用する基板は、従来の情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板の光学的特性、平面性、加工性、取扱い性、経時安定性および製造コストなどの点から、基板材料の例としては、セルキャストポリメチルメタクリレート、射出成形ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；およびポリカーボネート樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステル；ソーダ石灰ガラス等のガラス；およびセラミックスを挙げることができる。

本発明の方法は基板材料がプラスチック物質である場合に特に有効であり、そのうちでもポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステルまたはポリ塩化ビニルである場合に好適に適用することができる。また、寸度安定性、透明性および平面性などの点から好ましいのは、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステルおよびガラスである。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質の防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としてはたとえば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・スルホン酸共重合体、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；シランカップリング剤などの有機物質；および無機酸化物 ( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等)、無機弗化物 ( $\text{MgF}_2$ ) などの無機物質を挙げることができる。

ガラス基板の場合は、基板から遊離するアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンによる記録層への悪影響を防止するために、スチレン・無水マレイン酸共重合体などの親水性基および／または無水マレイン酸基を有するポリマーからなる下塗層が設けられるのが望ましい。

下塗層は、たとえば上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンドル

ート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に  $0.005\sim20\mu\text{m}$  の範囲にあり、好ましくは  $0.01\sim10\mu\text{m}$  の範囲である。

また、基板（または下塗層）上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸の形成的目的で、プレグループ層が設けられてもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。

プレグループ層の形成は、まず精密に作られた母型（スタンパー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線の照射により液層を硬化させて基板と液相とを固着させる。

次いで、基板を母型から剥離することによりプレグループ層の設けられた基板が得られる。プレグループ層の層厚は一般に  $0.05\sim100\mu\text{m}$  の範囲にあり、好ましくは  $0.1\sim50\mu\text{m}$  の範囲である。基板材料がプラスチックの場合は、射出成形あるいは押出成形などにより直接基板にグループが設けられてもよい。

なお、本発明において溶剤として用いられる弗素含有化合物はプラスチック基板に対して不溶性であるのみならず、このプレグループ層材料に対しても殆ど不溶性であるから、基板上に記録層を直接に設ける場合のみならず、プレグループ層上に記録層を設ける場合にも同様の効果が得られるものである。

基板（またはプレグループ層等）上には記録層が設けられる。

記録層は、実質的に色素のみからなる層であるか、あるいは色素とこれを分散含有する結合剤からなる層である。

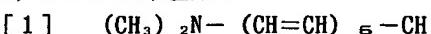
本発明において色素としては、従来より情報記録媒体の記録材料として知られている任意の色素を用いることができる。たとえば、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ビリリウム系・チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、Ni、Crなどの金属錯塩系色素、ナフトキノン系、アントラキノン系色素、

40 インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、トリアリルメタン系色素、アルミニウム系・ジインモニウム系色素およびニトロソ化合物を挙げることができる。

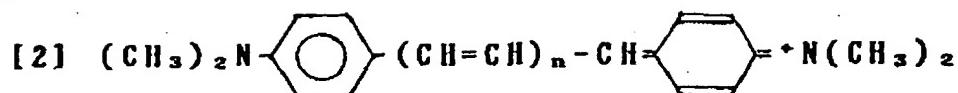
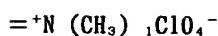
これらのうちでも記録再生用レーザーとして近赤外光を発振する半導体レーザーの利用が実用化されている点から、 $700\sim900\text{nm}$  の近赤外領域の光に対する吸収率が高い色素が好ましい。

その例としては、

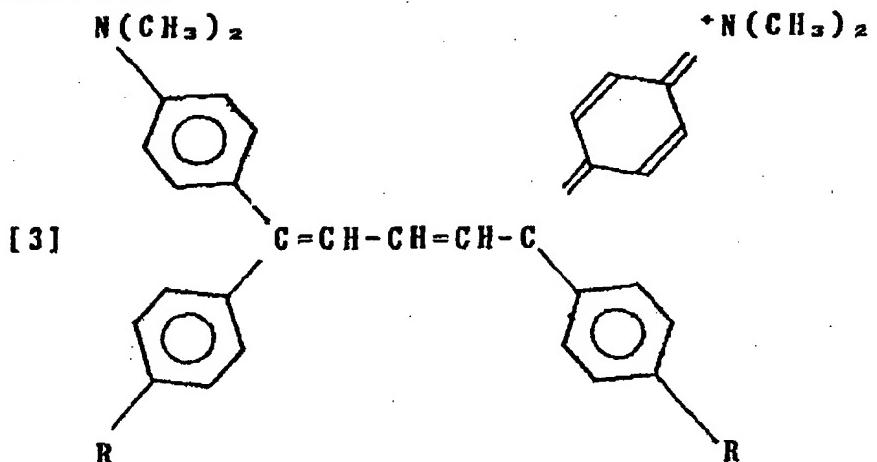
i) シアニン系色素：



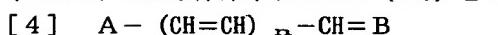
7



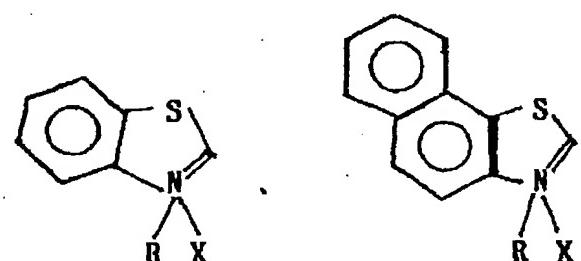
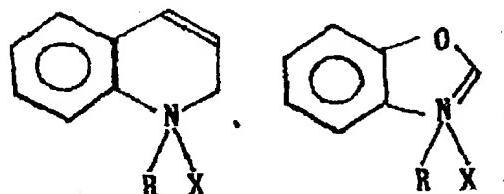
(ただし、 $n$ は2または3である)



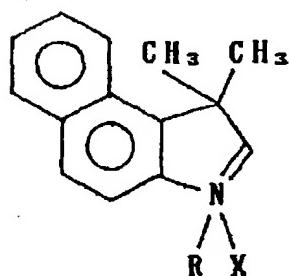
(ただし、Rは水素原子またはN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>である) 20



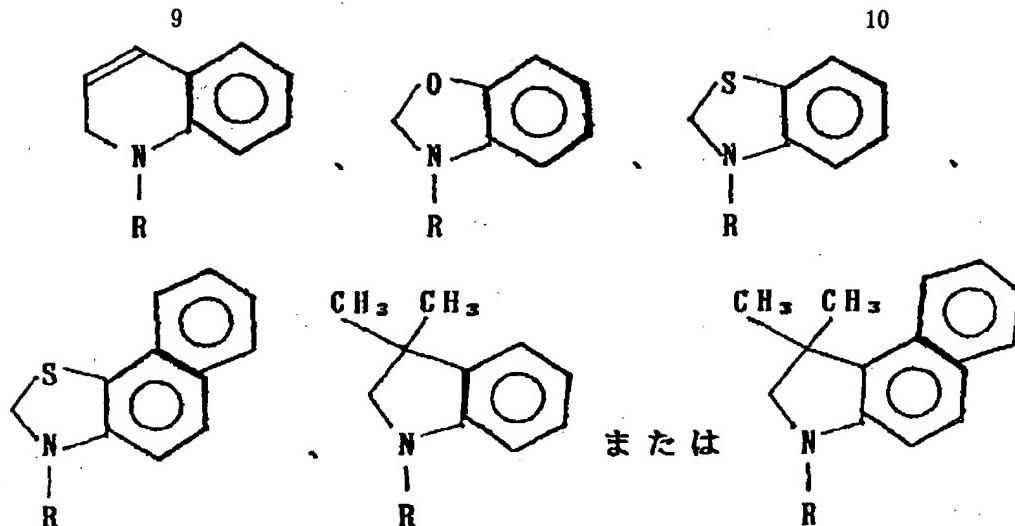
(ただし、Aは



まなは

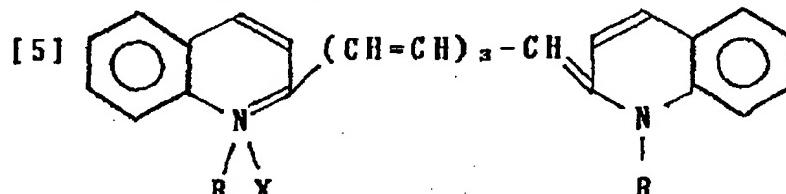


であり、  
Bは

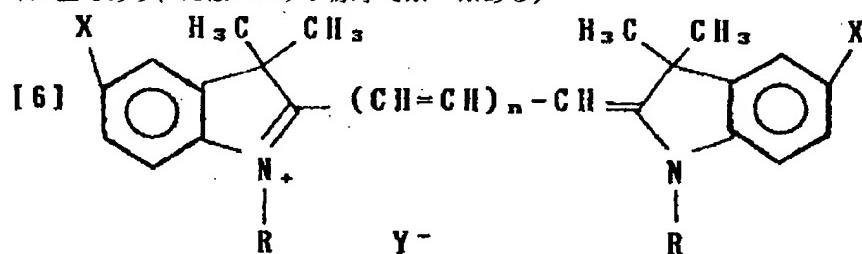


であり、Rはアルキル基であり、Xは対イオンであり、場合によりベンゼン環またはナフタリン環には塩素原

\*子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基が存在していてもよく、 $n$ は0～3の整数である)

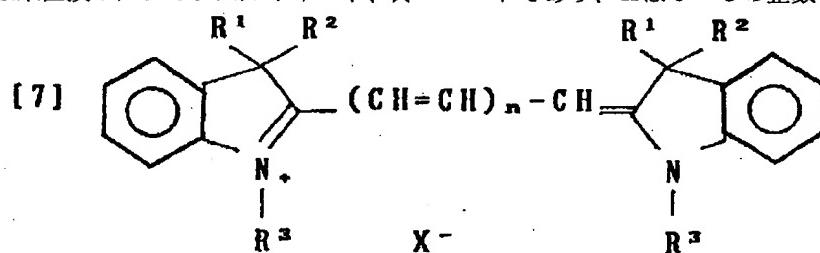


(ただし、Rはアルキル基であり、Xはハロゲン原子で※ ※ある)



(ただし、Rは置換または未置換のアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アルケニル基であり、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、Yはハロゲン、パークリテート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、★

★パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートであり、nは0～3の整数である)

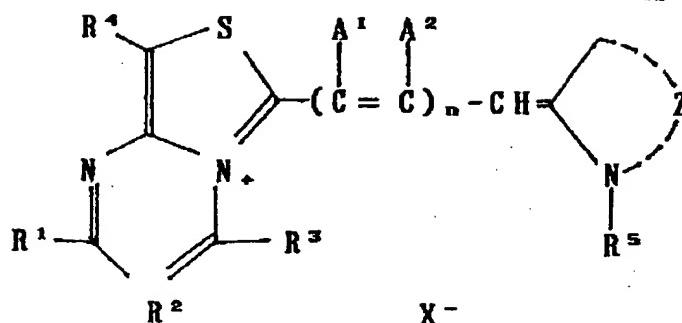


(ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ置換または未置換のアルキル基であって、互いに同じか異なっていてもよく、X<sup>-</sup>は過ハロゲン酸イオン、トルエンスルホン酸イオンまたはアルキル硫酸イオンであり、nは0～3の整数であり、そしてインドレニン酸の4位、5位、6位および7位のうちの少なくとも一つにハロゲン原子が存在

し、場合により他の位置にさらにハロゲン原子が存在していてもよく、さらに場合によりベンゼン環はアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリル基またはアルキルカルボニル基で置換されていてもよい)。

11

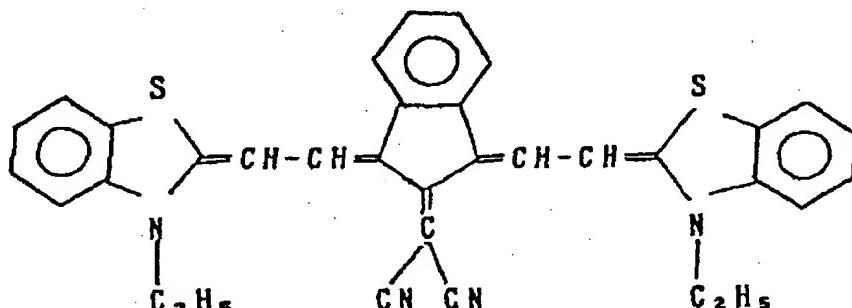
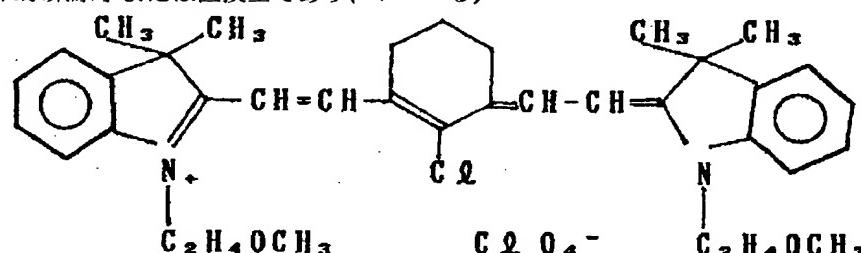
[8]



12

(ただし、 $\text{A}^1$ および $\text{A}^2$ はそれぞれ水素原子または置換基であり、 $\text{Z}$ は五員複素環を形成するのに必要な原子団であり、 $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^4$ はそれぞれ水素原子または置換基であり、\*  
\* $\text{R}^5$ は置換基であるかまたは $\text{Z}$ と共に六員複素環を形成してもよく、 $\text{X}^-$ は陰イオンであり、 $n$ は0～2の整数である)

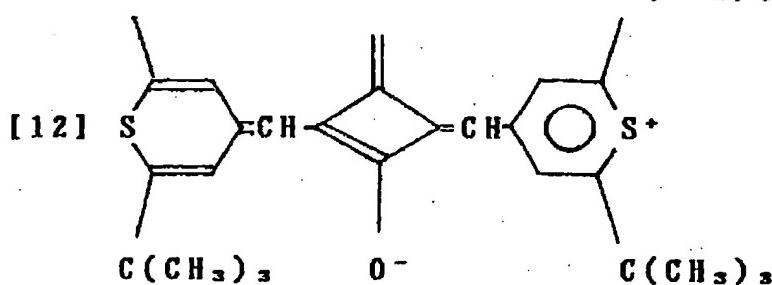
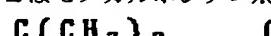
[9]

[11]  $\Phi - L = \Psi (X^-)_m$ 

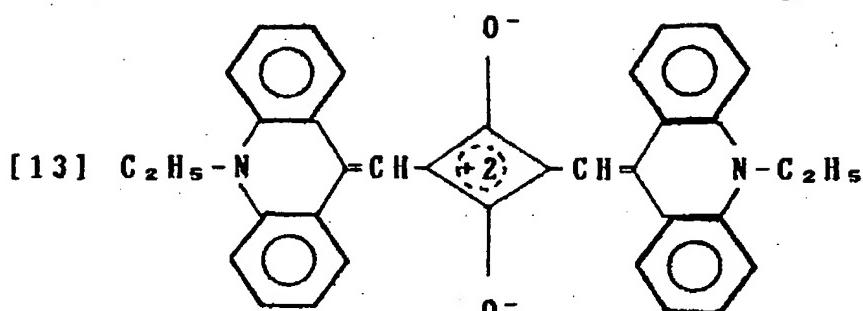
(ただし、 $\Phi$ および $\Psi$ はそれぞれ芳香族環が縮合してもよいインドール環残基、チアゾール環残基、オキサゾール環残基、セレナゾール環残基、イミダゾール環残基またはピリジン環残基であり、 $L$ はモノカルボシアニニ

※ン、ジカルボシアニン、トリカルボシアニンまたはテトラカルボシアニンを形成するための連結基であり、 $X^-$ は陰イオンであり、 $m$ は0または1である)

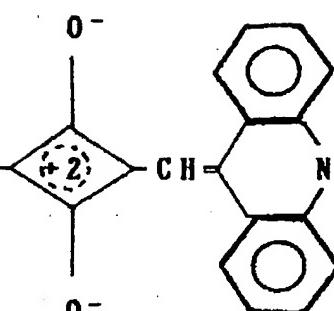
ii) スクワリリウム系色素：



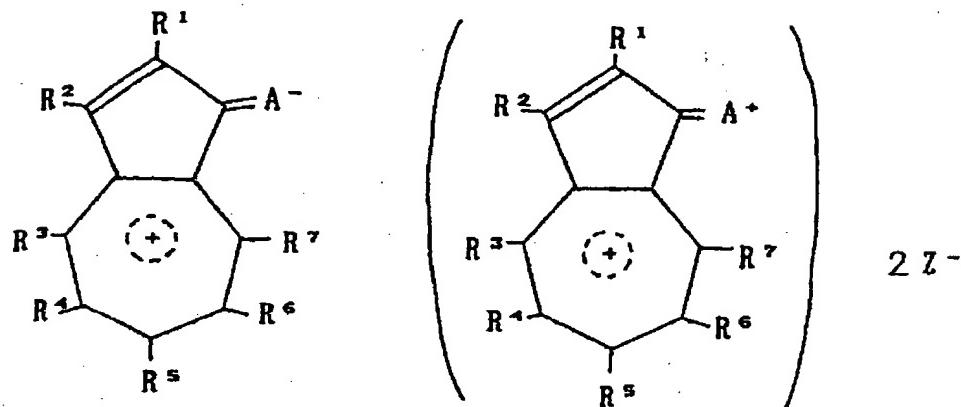
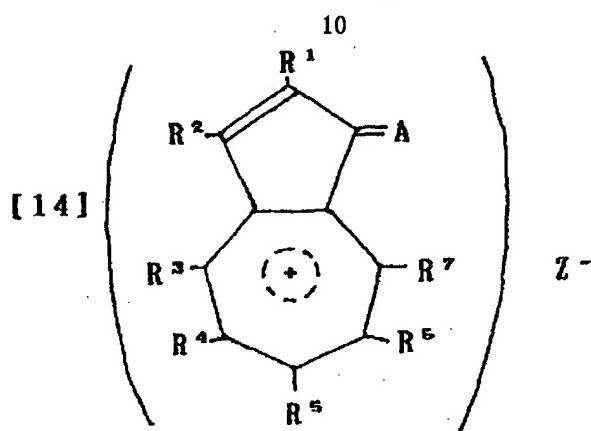
13



14

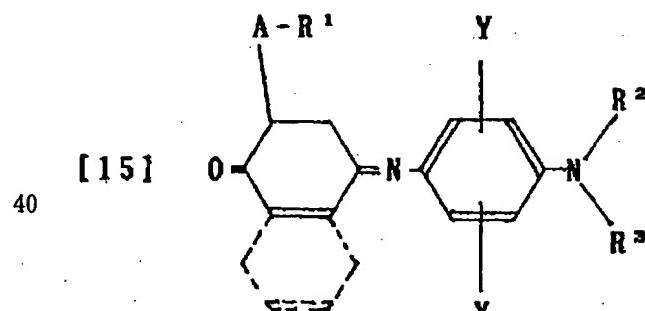


iii) アズレニウム系色素：



(ただし、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^4$ と $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ および $\text{R}^6$ と $\text{R}^7$ の組合せのうち少なくとも一つの組合せで置換もしくは未置換の複素環または脂肪族環による環を形成し、該環を形成しないときの $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子または一価の有機残基であり、あるいは $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^4$ と $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ および $\text{R}^6$ と $\text{R}^7$ の組合せのうち少なくとも一つの組合せで置換もしくは未置換の芳香族環を形成してもよく、 $\text{A}$ は二重結合によって結合した二価の有機残基であり、 $\text{Z}^-$ はアニオン残基である。なお、アズレン環を構成する少なくとも一つの炭素原子が窒素原子で置き換えられてアザアズレン環となっていてもよい。)

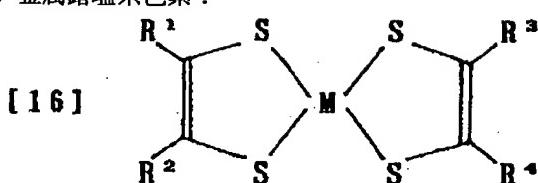
iv) インドフェノール系色素：



(ただし、 $\text{X}$ および $\text{Y}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アシルアミノ基、アルコキシ基またはハロゲン原子であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ はそれぞれ水素原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ の置換または未置換のアルキル基、アリール基、複素環またはシクロヘキシル基であり、 $\text{A}$ は $-\text{NHCO}-$ または $-\text{CONH}-$ である)

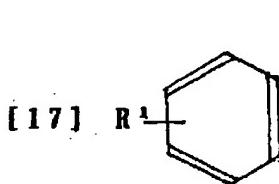
15

V) 金属錯塩系色素：

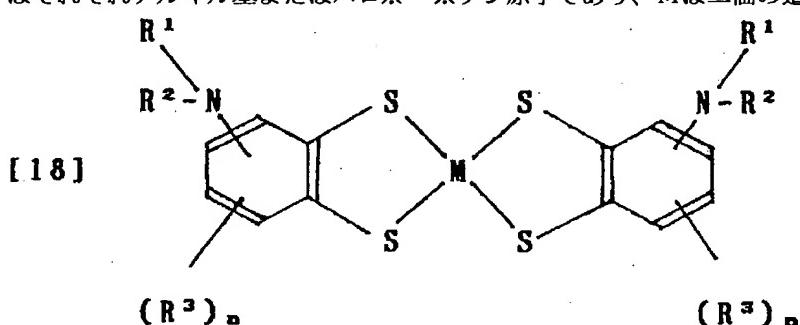


16

\* (ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれアルキル基またはアリール基であり、Mは二価の遷移金属原子である)

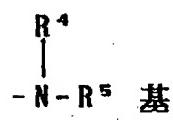


(ただし、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれアルキル基またはハロ※ ※ゲン原子であり、Mは二価の遷移金属原子である)



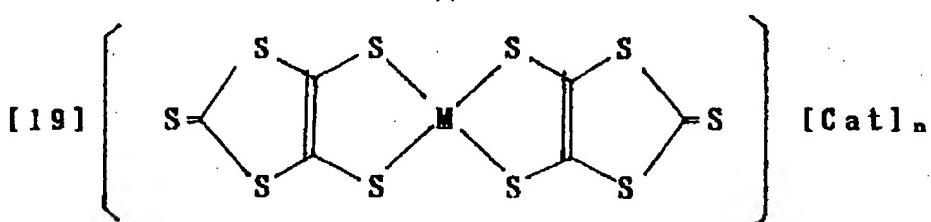
(ただし、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ置換または未置換のアルキル基またはアリール基であり、R<sup>3</sup>はアルキル基、ハロゲン原子または

★ (ここで、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ置換または未置換のアルキル基またはアリール基である) であり、Mは遷移金属原子であり、nは0～3の整数である)



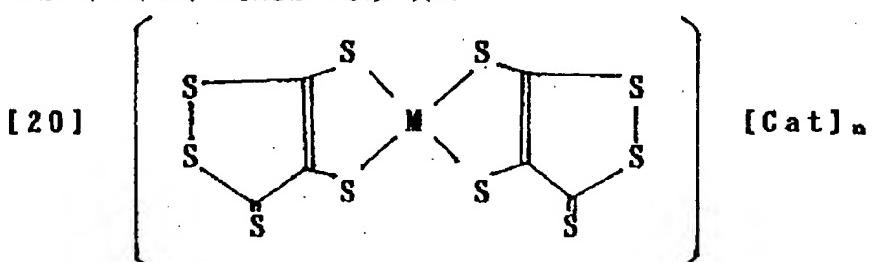
30

★



(ただし、[Cat]は錯塩を中性ならしめるために必要な陽イオンであり、MはNi、Cu、Co、PdまたはPtである) ☆40

☆り、nは1または2である)



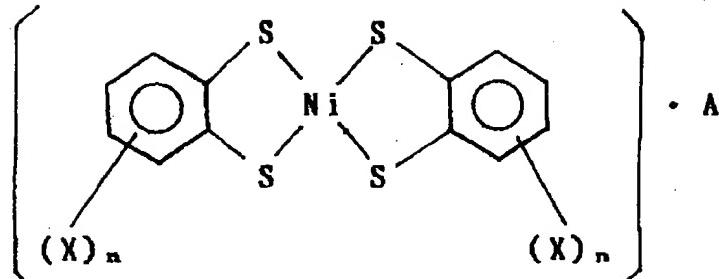
(ただし、[Cat]は錯塩を中性ならしめるために必要な陽イオンであり、MはNi、Cu、Co、PdまたはPtである)

り、nは1または2である)

(9)

17

[21]

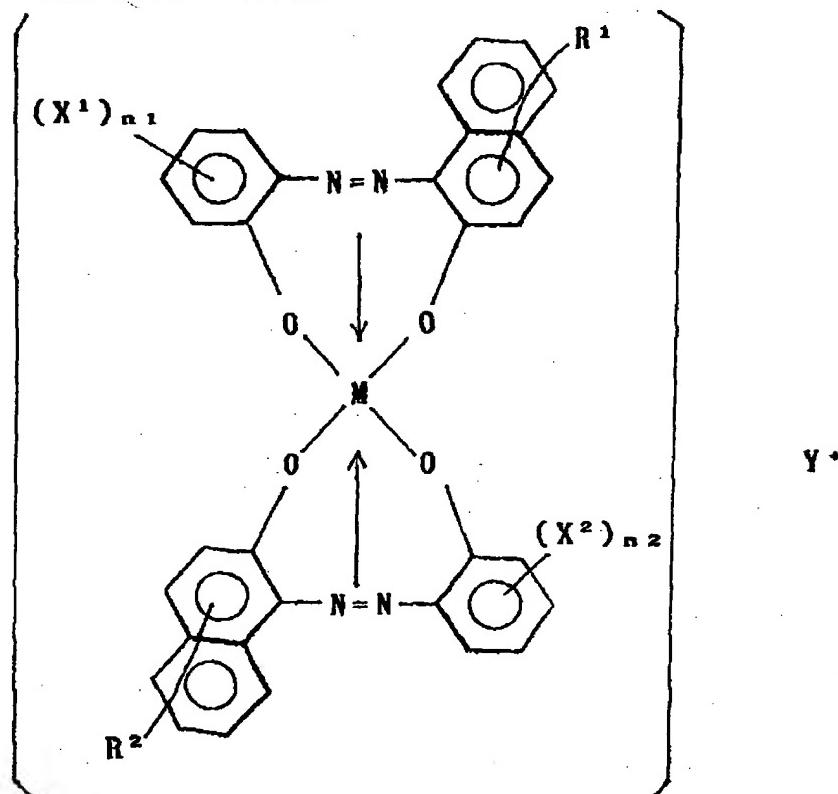


18

• A

(ただし、Xは水素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基であり、nは1~4の整数であり、Aは第四級アミンである)

[22]

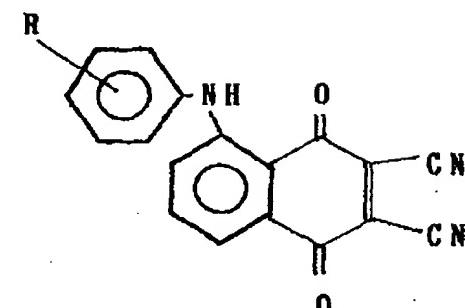


Y+

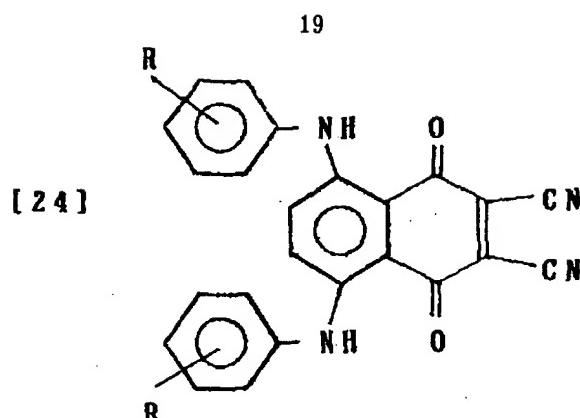
(ただし、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>はそれぞれニトロ基および/またはハロゲン原子であり、n<sub>1</sub>およびn<sub>2</sub>はそれぞれ1~3の整数であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれアミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基（置換ベンゾイルアミノ基を含む）であり、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>、n<sub>1</sub>とn<sub>2</sub>およびR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はそれぞれ互いに同じであっても異なっていてもよく、MはCrまたはCo原子であり、Yは水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウム（環換脂肪族アンモニウムを含む）または脂環族アンモニウムである）  
vi) ナフトキノン系、アントラキノン系色素：

40

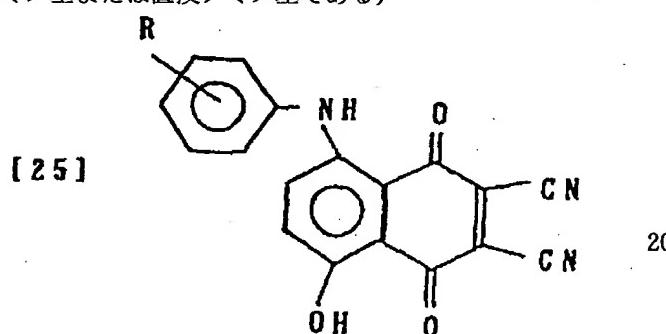
[23]



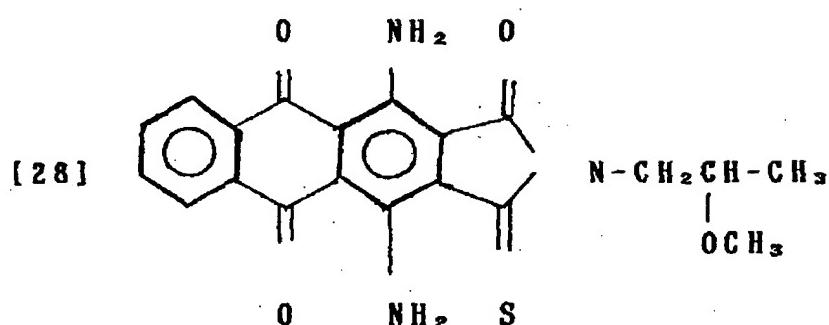
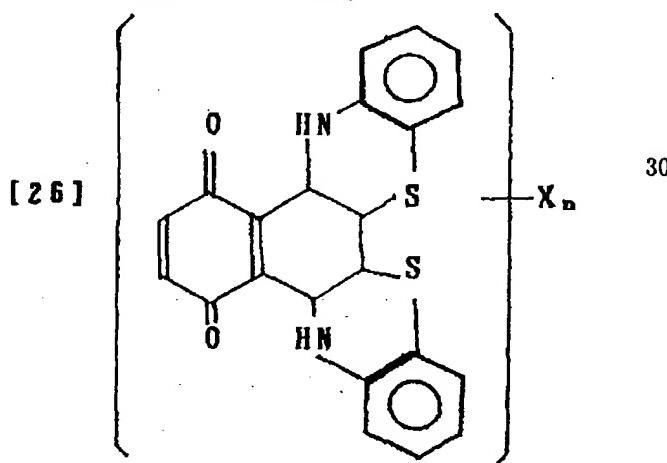
(ただし、Rは水素原子、アルキル基、アリル基、アミノ基または置換アミノ基である）



(ただし、Rは水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基または置換アミノ基である)



(ただし、Rは水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基または置換アミノ基である)



などを挙げることができる。

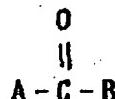
50 これらの色素のうちで、本発明の方法を特に好ましく適

21

用することができるのはシアニン系色素である。なお、これらの色素は単独でもあるいは二種以上の混合物として用いてもよい。また、シアニン系色素を用いる場合に、上記金属錯塩系色素またはアミニウム系・ジインモニウム系色素をクエンチャーとして一緒に用いてもよい。

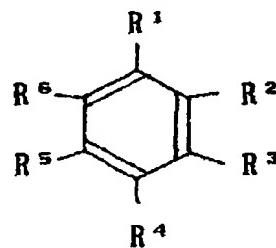
記録層の形成は、上記色素、さらに所望により結合剤を溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行なうことができる。

本発明の特徴的な要件である塗布液調製用の溶剤には、弗素を含有する化合物が用いられる。本発明に用いられる弗素含有化合物の例としては、弗素化アルコール、弗素置換ケトン、弗素置換エステル、弗素化カルボン酸、\*



(ただし、AおよびBはそれぞれ置換または無置換のアルキル基、フェニル基、アルコキシ基またはフェノキシ基であり、かつAおよびBのうち少なくとも一方は少なくとも一つの弗素原子で置換されている)

で表わされる化合物を挙げることができる。上記一般式(II)において、AもしくはB上の置換基としては塩素原子、臭素原子、ニトロ基、水酸基、置換または無置換のアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボアルコキシ基、カルボフェノキシ基、アルコキカルボニル基、フェノキカルボニル基が挙げられる。AおよびBはそれ好ましくは、 $-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{n-}$ 、 $\text{H}-(\text{CF}_2\text{CH}_2)_{i-}$ 、 $\text{H}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{j-}\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{h-}\text{O}-$ 、 $\text{H}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{k-}\text{O}-$ または $\text{H}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{l-}\text{CH}_2\text{O}-$ であり、ここでh、iおよびjはそれぞれ1~3の整数で



(ただし、R<sup>1</sup>は弗素原子であり、R<sup>2</sup>~R<sup>6</sup>はそれぞれ水素原子、弗素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、水酸基、シアノ基、置換または無置換のアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アシリル基またはアシリルオキシ基である)

22

\*弗素置換アミド、弗素置換ベンゼン、弗素化アルカンおよび弗素化エーテルを挙げることができる。

1) 弗素化アルコールとしてはたとえば、

一般式(I)：



(ただし、Aは $\text{CF}_3$ または $\text{H}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$ であり、nは1~3の整数である)

で表わされる化合物を挙げることができ、その具体例としては下記化合物が挙げられる。

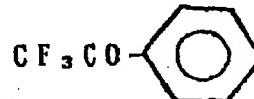
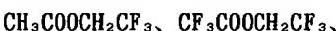
10  $\text{H}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{OH}$

2) 弗素置換ケトンおよびエステルとしては、たとえば一般式(II)：

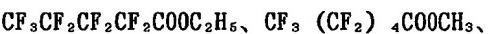
(II)

ある。また、該化合物の分子量は400以下であるのが好み。

その具体例としては下記化合物が挙げられる。



30



3) 弗素置換ベンゼンとしてはたとえば、

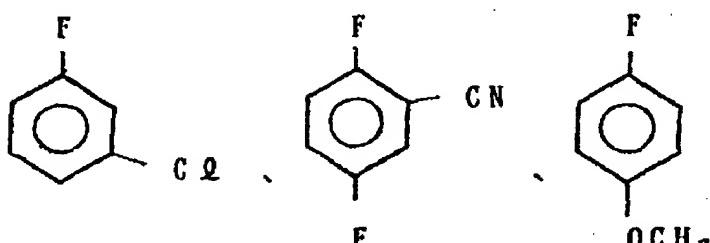
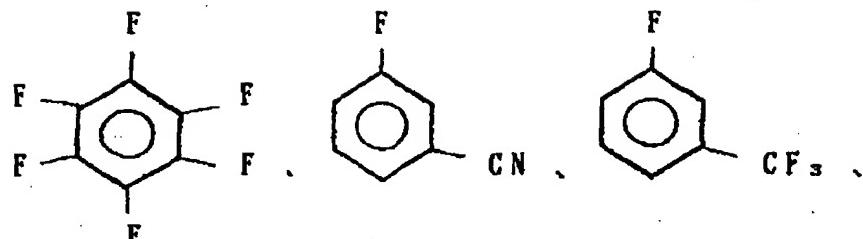
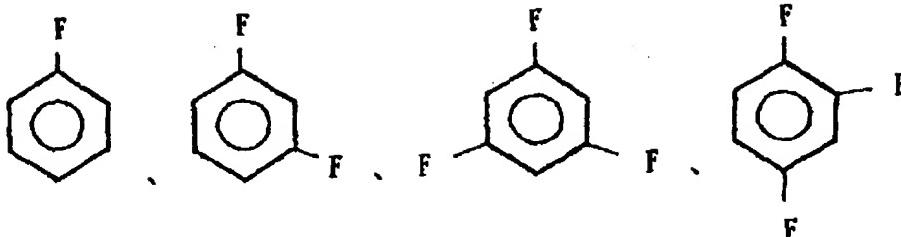
一般式(III)：

(III)

で表わされる化合物を挙げることができる。上記一般式(III)において、R<sup>2</sup>~R<sup>6</sup>は好ましくは水素原子、弗素原子、塩素原子またはシアノ基である。また、該化合物の分子量は400以下であるのが好み。

その具体例としては下記化合物が挙げられる。

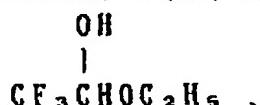
23



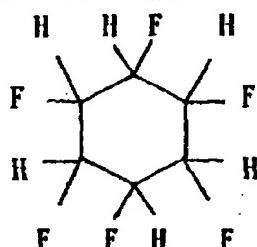
4) 弗素化アルカンおよびエーテルとしては、炭素数1～8のアルカンおよびエーテルであって、かつ少なくとも一つの弗素原子で置換されている化合物を挙げることができる。これらの化合物には直鎖状、環状および分枝状のものが含まれる。また、該化合物は弗素原子の他にさらに、塩素原子、臭素原子、シアノ基、ニトロ基、置換または無置換のアルコキシ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基で置換されていてもよい。置換基は好ましくは塩素原子、炭素数1～4の置換または無置換のアルコキシ基である。また、該化合物の分子量は400以下であるのが好ましい。

その具体例としては下記化合物が挙げられる。

$\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ 、  
 $\text{F}_2\text{CHCH}_3$ 、 $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$ 、



$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_2\text{H}-\text{CClF}-\text{OCH}_3$



5) 弗素化カルボン酸としてはたとえば、一般式(IV)：



(ただし、nは2～4の整数である)

で表わされる化合物を挙げることができる。

6) 弗素化カルボンアミドとしてはたとえば、30 一般式(V)：



(ただし、nは2～4の整数である)

で表わされる化合物を挙げることができる。

ただし、本発明に用いられる弗素含有化合物は上記化合物に限定されるものではなく、一分子中に少なくとも一つの弗素原子を含む有機化合物であって、色素に対して溶剤として機能しうる限り任意の化合物を用いることができる。

40 本発明において、上記弗素含有化合物は単独で溶剤として用いてもよいが、あるいは他の溶剤を併用することにより混合溶剤として用いてもよい。

そのような溶剤の例としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、メチルエチルケトン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン、エタノール、n-ブロバノール、イソブロバノール、n-ブタノールなどの色素を溶解しうる溶剤を挙げることができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑

25

剤、滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

結合剤を使用する場合に結合剤としては、たとえばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルdehyド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子物質を挙げることができる。

塗布方法としては、スプレー法、スピンドル法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。

記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤に対する色素の比率は一般に0.01～99%（重量比）の範囲にあり、好ましくは1.0～95%（重量比）の範囲にある。また、溶剤が弗素含有溶剤と他の溶剤との混合系である場合には、その組合せ、色素および基板の種類によっても異なるが、一般には弗素含有溶剤は溶剤全体の5～95%（重量比）の範囲で使用され、好ましくは30～90%（重量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液の濃度は一般に0.01～10%（重量比）の範囲にあり、好ましくは0.1～5%（重量比）の範囲にある。

記録層は単層でも重層でもよいが、その層厚は一般に0.01～10 $\mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは0.02～1 $\mu\text{m}$ の範囲にある。また、記録層は基板の片面のみならず両面に設けられていてもよい。

さらに、記録層の上には、情報の再生時におけるS/N比の向上および記録時における感度の向上の目的で、反射層が設けられてもよい。

反射層の材料である光反射性物質はレーザー光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属および半金属を挙げることができる。これらのうちで好ましいものはAl、CrおよびNiである。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せでまたは合金として用いてもよい。

26

反射層は、たとえば上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。反射層の層厚は一般には100～3000 $\text{\AA}$ の範囲にある。

なお、反射層は基板と記録層との間に設けられてもよく、この場合には情報の記録再生は記録層側（基板とは反対の側）から行なわれる。

また、記録層（または反射層）の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられてもよい。この保護層は、基板の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられてもよい。

保護層に用いられる材料の例としては、SiO、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>等の無機物質；熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。

保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着層を介して記録層（または銀塗層あるいは反射層）上および／または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。

また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。

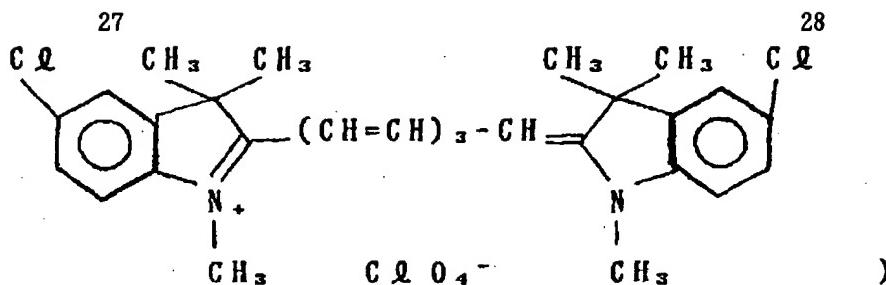
20 30 保護層の層厚は一般には0.1～100 $\mu\text{m}$ の範囲にある。

本発明において、情報記録媒体は上述した構成からなる单板であってもよいが、あるいは更に上記構成を有する二枚の基板を記録層が内側となるように向い合わせ、接着剤等を用いて接合することにより、貼合せタイプの記録媒体を製造することもできる。あるいはまた、二枚の円盤状基板のうちの少なくとも一方に上記構成を有する基板を用いて、リング状内側スペーサとリング状外側スペーサとを介して接合することにより、エーサンドイッチタイプの記録媒体を製造することもできる。

40 以下に、本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

【実施例1】

シアニン系色素（上記構造式〔6〕）：



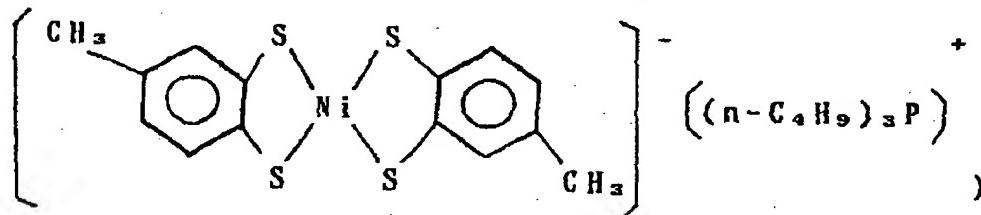
2gを、2,2,3,3-テトラフロロプロピルアルコール（構造式： $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）100ccに溶解して塗布液（濃度：2重量%）を調製した。

トラッキングガイドが設けられた円盤状のポリカーボネート基板（外径：130mm、内径：15mm、厚さ：1.2mm、トラックピッチ： $1.6\mu\text{m}$ 、グループの深さ：800Å）上に、塗布液をスピンドルコート法により回転数2000rpmの速度で塗布した後、70°Cの温度で10分間乾燥して膜厚が $0.06\mu\text{m}$ の記録層を形成した。

このようにして、基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

### 「比較例 1」

実施例1において、溶剤としてジクロロエタンを用いる\*



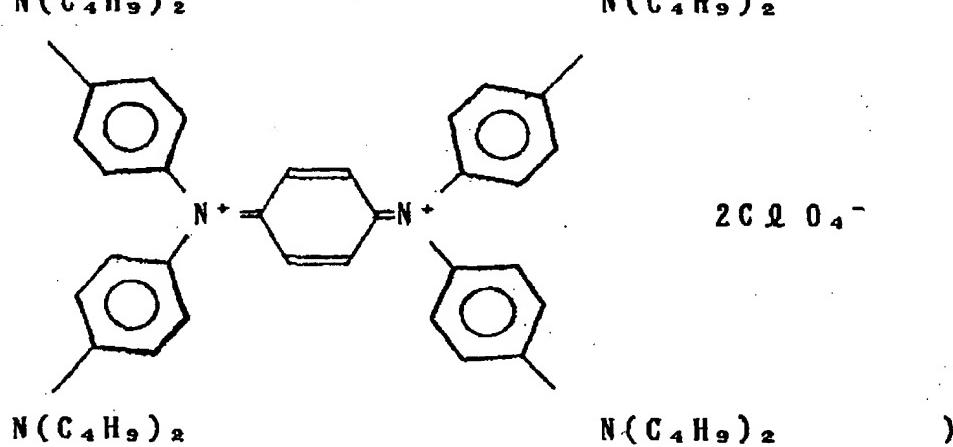
をシアニン色素と等モル添加して、塗布液を調製すること以外は実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

\*こと以外は実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

得られた各情報記録媒体について、記録再生特性試験を行なった、その結果、弗素含有溶剤を用いる本発明の方法により製造された記録媒体（実施例1）は、基板表面のグループに沿って記録再生特性を測定することができたが、一方従来の方法により製造された記録媒体（比較例1）は、基板表面の溶解によってグループが消失したために記録再生特性を測定することができなかつた。

## 〔実施例2〕

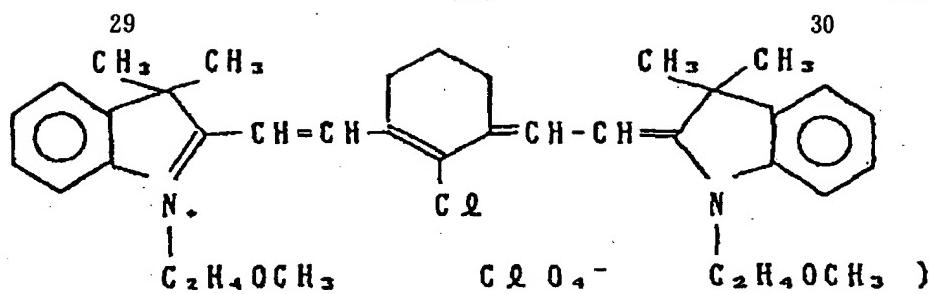
20 実施例1において、塗布液にさらにクエンチャーとしてニッケル錯塩系色素(上記構造式[21]):



をシアニン色素と等モル添加して、塗布液を調製すること以外は実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

#### [実施例 4 ]

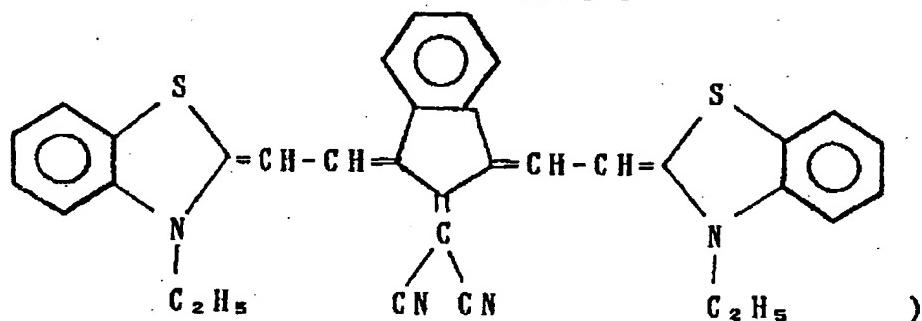
実施例1において、色素としてシアニン系色素（上記構造式〔9〕）：



を用いること以外は実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

\* [実施例5]

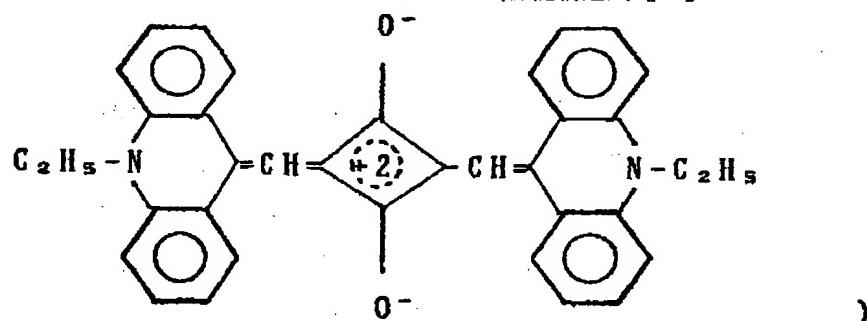
10 実施例1において、色素としてシアニン系色素（上記構造式[10]）：



を用いること以外は実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

\* [実施例6]

実施例1において、色素としてスクワリリウム系色素（上記構造式[13]）：



を用いること以外は実施例1の方法と同様の処理を行なうことにより、基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

実施例2～6の各情報記録媒体について記録再生特性試

験を行なったところ、いずれも基板表面のグループが消失せずに残っており、このグループに沿って記録再生特性を測定することができた。

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成10年（1998）10月27日

【公告番号】特公平7-96333

【公告日】平成7年（1995）10月18日

【年通号数】特許公報7-2409

【出願番号】特願昭61-307374

【特許番号】2132776

【国際特許分類第6版】

B41M 5/26

G11B 7/24 516

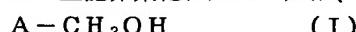
【F I】

B41M 5/26 Y

#### 【手続補正書】

1 「「特許請求の範囲」の項を「1 プラスチック製基板の上に、レーザーによる情報の書き込みが可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体を製造する方法において、弗素化アルコールを含む溶媒に色素を溶解して調製した塗布液を基板上に塗布乾燥することにより記録層を形成することを特徴とする情報記録媒体の製造法。

2 上記弗素化アルコールが、一般式（I）：



[ただし、AはCF<sub>3</sub>またはH(CF<sub>2</sub>·CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>であり、nは1乃至3の整数である。]

で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体の製造法。

3 上記溶剤が弗素アルコールのみからなる特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体の製造法。

4 上記色素が、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ビリリウム系色素、チオビリリウム系色素、スクワリリウム系色素、アズレニウム系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノン系色素、アミニウム系色素、ジインモニウム系色素および金属錯塩系色素からなる群より選ばれる少なくとも一種の色素である特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体の製造法。

5 上記色素が、シアニン系色素もしくはシアニン系色素と他の色素との混合物である特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体の製造法。

6 上記基板が、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステルおよびポリ塩化ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の高分子化合物からなるものである特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体の製造法。

7 上記基板がポリカーボネートからなるものである特

許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体の製造法。

8 上記基板にプレグループが形成されている特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体の製造法。」と補正する。

2 第3欄19行「および/または」を「と」と補正する。

3 第4欄30行「基板」を「プラスチック製基板」と補正する。

4 第4欄31行「および/または読み取り」を削除する。

5 第3欄32行～33行、38行、41行、6欄23～24行および第24欄39行「弗素含有化合物」を「弗素化アルコール」と補正する。

6 第5欄7行「材料」を「プラスチック製材料」と補正する。

7 第5欄14行～15行「；ソーダ石灰ガラス……セラミックス」を削除する。

8 第5欄25行「およびガラス」を削除する。

9 第5欄40行～42行「；および無機……無機物質」を削除する。

10 第5欄43行～48行「ガラス基板の……望ましい。」を削除する。

11 第21欄11行～第22欄2行「本発明の……ことができる。」を削除する。

12 第21欄15行～第24欄38行「弗素置換……できる。」を削除する。

13 第22欄3行「1）」を「本発明で用いる」と補正する。

14 第25欄24行「弗素含有溶剤」を「弗素化アルコール溶剤」と補正する。

15 第26欄5行～7行「なお、反射層は……行なわれる。」を削除する。